

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6046655号
(P6046655)

(45) 発行日 平成28年12月21日(2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年11月25日(2016.11.25)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-68553 (P2014-68553)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成26年3月28日(2014.3.28)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2015-191797 (P2015-191797A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成27年11月2日(2015.11.2)	(73) 特許権者	504132272
審査請求日	平成27年5月8日(2015.5.8)		国立大学法人京都大学
			京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(出願人による申告)平成25年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業／革新型蓄電池先端科学基礎研究開発」共同研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	中本 博文
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化物イオン電池用電解液およびフッ化物イオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ化物塩と、前記フッ化物塩を溶解する溶媒とを含有し、
 前記溶媒が、窒素を含有するヘテロ環状構造を有する芳香族カチオンと、アニオンとを有する芳香族性材料を少なくとも含有し、
 フッ化物イオンに対する前記芳香族カチオンのモル比が1より大きいことを特徴とするフッ化物イオン電池用電解液。

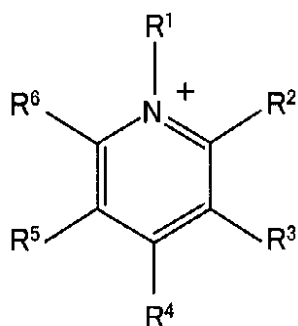
【請求項2】

前記芳香族性材料が、イオン液体であることを特徴とする請求項1に記載のフッ化物イオン電池用電解液。

【請求項3】

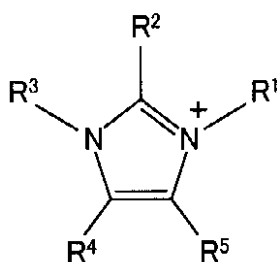
前記芳香族カチオンが、下記一般式のいずれかで表されるカチオンであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のフッ化物イオン電池用電解液。

【化 1】



10

【化 2】



20

前記一般式において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基またはフルオロアルキル基である。

【請求項 4】

前記芳香族性材料の前記アニオンが、ビスフルオロスルホニルアミド (FSA) アニオンであることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかの請求項に記載のフッ化物イオン電池用電解液。

【請求項 5】

前記電解液に存在する全アニオンに対する $F(HF)_x^-$ アニオンの割合が、 $0.5 \text{ mol} \%$ 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載のフッ化物イオン電池。

30

【請求項 6】

正極活物質層と、負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有するフッ化物イオン電池であって、

前記電解質層が、請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載のフッ化物イオン電池用電解液を含有することを特徴とするフッ化物イオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、電池の大容量化が可能なフッ化物イオン電池用電解液に関する。

【背景技術】

【0002】

高電圧かつ高エネルギー密度な電池として、例えば Li イオン電池が知られている。 Li イオン電池は、 Li イオンと正極活物質との反応、および、 Li イオンと負極活物質との反応を利用したカチオンベースの電池である。一方、アニオンベースの電池として、フッ化物イオンの反応を利用したフッ化物イオン電池が知られている。例えば、特許文献 1 には、アノードと、カソードと、フッ化物塩を含む電解質と、所定の添加剤とを備えるフッ化物イオン電池が開示されている。

50

【 0 0 0 3 】

特許文献 1 には、電解液の溶媒としてイオン液体を用いることが記載され、イオン液体のカチオンとして、1 - メチル, 1 - プロピルピペリジニウム (MPP) カチオン、ブチルトリメチルアンモニウム (BTMA) カチオン、1 - ブチル, 1 - メチルピロリジニウム (BMP) カチオンが示されている。なお、これらのカチオンは、いずれも芳香族カチオンには該当しない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 1 6 4 5 4 1

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

フッ化物イオンは安定性が低いため、活物質をフッ化する活性が低いという問題がある。言い換えると、フッ化物イオンは反応性が高いため、活物質と反応する前に、他の材料 (特に電解液) と反応してしまい、活物質と十分に反応できないという問題がある。そのため、電池の大容量化を図ることが難しい。

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、電池の大容量化が可能なフッ化物イオン電池用電解液を提供することを主目的とする。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

上記課題を達成するために、本発明においては、フッ化物塩と、上記フッ化物塩を溶解する溶媒とを含有し、上記溶媒が、芳香族カチオンと、アニオンとを有する芳香族性材料であり、フッ化物イオンに対する上記芳香族カチオンのモル比が 1 より大きいことを特徴とするフッ化物イオン電池用電解液を提供する。

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、芳香族性材料を溶媒として用いることで、活物質をフッ化する活性を高めることができ、電池の大容量化が可能なフッ化物イオン電池用電解液とすることができる。

30

【 0 0 0 9 】

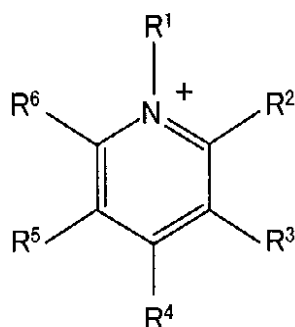
上記発明においては、上記芳香族性材料が、イオン液体であることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

上記発明においては、上記芳香族カチオンが、下記一般式で表されるカチオンであることが好ましい。上記一般式において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基またはフルオロアルキル基である。

【 0 0 1 1 】

【 化 1 】



40

【 0 0 1 2 】

50

上記発明においては、上記芳香族性材料の上記アニオンが、ビスフルオロスルホニルアミド(FSA)アニオンであることが好ましい。

【0013】

また、本発明においては、正極活物質層と、負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有するフッ化物イオン電池であって、上記電解質層が、上述したフッ化物イオン電池用電解液を含有することを特徴とするフッ化物イオン電池を提供する。

【0014】

本発明によれば、上述したフッ化物イオン電池用電解液を用いることで、容量が大きいフッ化物イオン電池とすることができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明のフッ化物イオン電池用電解液は、電池の大容量化が可能になるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明における推定メカニズムを説明する模式図である。

【図2】本発明のフッ化物イオン電池の一例を示す概略断面図である。

【図3】実施例1～8および比較例1、2で用いた溶媒の化学式である。

【図4】実施例5で得られた評価用電解液に対するCV測定の結果である。

【図5】実施例1～3と、比較例1で得られた評価用電解液の酸化電流値である。

【図6】実施例5～7と、比較例2で得られた評価用電解液の酸化電流値である。

【図7】実施例1、4、5で得られた評価用電解液の酸化電流値である。

【図8】実施例6、8で得られた評価用電解液の酸化電流値である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明のフッ化物イオン電池用電解液およびフッ化物イオン電池について、詳細に説明する。

【0018】

A. フッ化物イオン電池用電解液

本発明のフッ化物イオン電池用電解液は、フッ化物塩と、上記フッ化物塩を溶解する溶媒とを含有し、上記溶媒が、芳香族カチオンと、アニオンとを有する芳香族性材料であり、フッ化物イオンに対する上記芳香族カチオンのモル比が1より大きいことを特徴とする。

【0019】

本発明によれば、芳香族性材料を溶媒として用いることで、活物質をフッ化する活性を高めることができ、電池の大容量化が可能なフッ化物イオン電池用電解液とすることができる。活物質をフッ化する活性を高めることができる理由は、以下の通りであると推定される。

【0020】

すなわち、図1に示すように、芳香族性材料を溶媒として用いることで、一つのフッ化物イオン(F⁻)を包囲するように、複数の芳香族カチオンを配置することができる。芳香族カチオンは、カチオンとしての電子吸引力を有するため、フッ化物イオンと相互作用しやすい。一方で、芳香族カチオンは、芳香族性による電荷分散効果を有するため、フッ化物イオンと過度には結合しない(反応しない)。このような相互作用により、フッ化物イオンの安定性が向上すると推測される。また、芳香族カチオンは、芳香族性によるスタッキング構造を形成するため、フッ化物イオンが動きやすくなり、この点でも、活物質をフッ化する活性を高めることができると推測される。

【0021】

また、本発明においては、フッ化物イオンの安定性が向上するため、クーロン効率が向

10

20

30

40

50

上するという効果や、フッ酸（HF）の生成を抑制できるという効果も得られる。

以下、本発明のフッ化物イオン電池用電解液について、構成ごとに説明する。

【0022】

1. 溶媒

本発明においては、芳香族カチオンと、アニオンとを有する芳香族性材料を溶媒として用いる。芳香族性材料は、芳香族カチオンを有する材料であれば特に限定されるものではないが、中でも、イオン液体であることが好ましい。揮発性が低いからである。本発明におけるイオン液体とは、融点が100以下である材料をいう。中でも、イオン液体の融点は、50以下であることが好ましく、25以下であることがより好ましい。また、芳香族性材料は、通常、非プロトン性の材料である。フッ化物イオンは、プロトンと反応しフッ酸が生じるため、溶媒には非プロトン性の材料が用いられる。すなわち、本発明における溶媒は、 F^- と反応しない材料であるか、 F^- と反応したとしても実質的な電池反応が生じる材料である。

10

【0023】

芳香族カチオンは、芳香族性を有するものであれば特に限定されるものではない。芳香族カチオンは、通常、環状構造を有する。環状構造は、5員環構造であっても良く、6員環構造であっても良く、7員環構造であっても良い。環状構造は、ヘテロ環状構造であることが好ましい。ヘテロ環状構造におけるヘテロ元素は、窒素であることが好ましい。

【0024】

芳香族カチオンとしては、例えば、ピリジニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン等を挙げることができる。

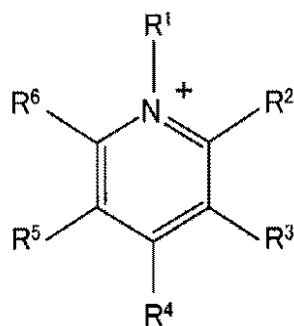
20

【0025】

ピリジニウムカチオンの一例として、下記一般式で表されるカチオンを挙げることができる。

【0026】

【化2】



30

【0027】

上記一般式において、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基またはフルオロアルキル基である。 $R^1 \sim R^6$ がアルキル基またはフルオロアルキル基である場合、その炭素数は、例えば10以下であり、6以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましい。また、 R^1 は、アルキル基またはフルオロアルキル基であることが好ましい。 $R^2 \sim R^6$ は、水素であるか、炭素数3以下のアルキル基またはフルオロアルキル基であることが好ましい。

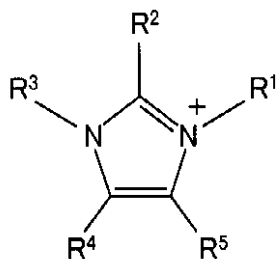
40

【0028】

イミダゾリウムカチオンの一例として、下記一般式で表されるカチオンを挙げることができる。

【0029】

【化 3】



10

【0030】

上記一般式において、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基またはフルオロアルキル基である。 $R^1 \sim R^5$ がアルキル基またはフルオロアルキル基である場合、その炭素数は、例えば 10 以下であり、6 以下であることが好ましく、4 以下であることがより好ましい。また、 R^1 は、アルキル基またはフルオロアルキル基であることが好ましい。 $R^2 \sim R^5$ は、水素であるか、炭素数 3 以下のアルキル基またはフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0031】

一方、芳香族性材料のアニオンは、フッ化物イオンと電気的に反発するため、基本的にはフッ化物イオンと反応しない。そのため、芳香族性材料のアニオンの種類は特に限定されない。芳香族性材料のアニオンとしては、例えば、ビスフルオロスルホニルアミド (FSA) アニオン、ビストリフルオロメタンスルホニルアミド (TFSA) アニオン等に代表されるアミドアニオン、ヘキサフルオロホスフェートアニオン、トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスフェートアニオン等に代表されるホスフェートアニオン、テトラフルオロボレート (TFB) アニオン、トリフレートアニオン等を挙げることができる。中でも、芳香族性材料のアニオンは、FSA アニオンであることが好ましい。CV 測定における酸化電流値が顕著に高いからである。酸化電流値が顕著に高くなる理由は、アニオン構造の大きさが、芳香族カチオンのスタッキング構造の形成に適しているためであると推測される。

20

【0032】

本発明に用いられる溶媒は、上述した芳香族性材料を少なくとも含有する。本発明に用いられる溶媒は、芳香族性材料のみであっても良く、芳香族性材料と他の溶媒との混合物であっても良い。全ての溶媒に対する芳香族性材料の割合は、例えば、50 mol % 以上であり、60 mol % 以上であることが好ましく、70 mol % 以上であることがより好ましく、80 mol % 以上であることがさらに好ましく、90 mol % 以上であることが特に好ましい。

30

【0033】

他の溶媒としては、一般的な非水溶媒を用いることができ、具体的には、エチレンカーボネート (EC)、フルオロエチレンカーボネート (FEC)、ジフルオロエチレンカーボネート (DFEC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ブチレンカーボネート (BC)、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシメタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド (DMSO)、および、これらの任意の混合物等を挙げることができる。

40

【0034】

2. フッ化物塩

本発明におけるフッ化物塩は、活物質と反応するフッ化物イオンを生じさせるものであれば特に限定されるものではなく、有機フッ化物塩であっても良く、無機フッ化物塩であっても良い。また、フッ化物塩は、イオン液体であっても良い。

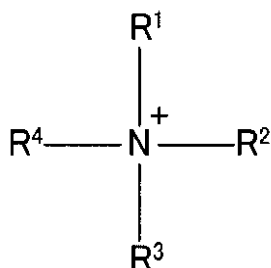
50

【 0 0 3 5 】

フッ化物塩のカチオンは、特に限定されるものではないが、錯カチオンを挙げることができる。錯カチオンとしては、アルキルアンモニウムカチオン、アルキルホスホニウムカチオン、アルキルスルホニウムカチオン等を挙げることができる。アルキルアンモニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式で表されるカチオンを挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

【化 4】



10

【 0 0 3 7 】

上記一般式において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に、アルキル基またはフルオロアルキル基である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の炭素数は、例えば 10 以下であり、5 以下であっても良く、3 以下であっても良い。

20

【 0 0 3 8 】

フッ化物塩のアニオンは、活物質と反応するフッ化物イオンを生じさせるものであれば特に限定されるものではないが、中でも、 F^- であることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

電解液におけるフッ化物塩の濃度は、例えば 0.4 mol % ~ 45 mol % の範囲内であり、0.7 mol % ~ 10 mol % の範囲内であることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

3. フッ化物イオン電池用電解液

30

本発明においては、図 1 に示すように、芳香族性材料を溶媒として用いることで、一つのフッ化物イオン (F^-) を包囲するように、複数の芳香族カチオンを配置することができる。芳香族性材料を溶媒として用いるため、電解液に含まれるフッ化物イオンに対する芳香族カチオンのモル比は、1 より大きくなる。上記モル比は、5 以上であることが好ましく、10 以上であることがより好ましい。一方、上記モル比は、例えば 200 以下であることが好ましい。また、上記モル比は、電解液に含まれるフッ化物イオンおよび芳香族カチオンの濃度から算出することができる。これらの濃度は、例えば、 ^{19}F -NMR、 ^1H -NMR から求めることができる。

【 0 0 4 1 】

なお、 $\text{F}(\text{HF})_x^-$ アニオンは、 F^- が HF から解離しにくい。そのため、活物質を十分にフッ化することが難しい場合がある。なお、 x は 0 より大きい実数であり、例えば $0 < x \leq 5$ を満たす。そのため、フッ化物イオン電池用電解液は、 $\text{F}(\text{HF})_x^-$ アニオンを実質的に含有しないことが好ましい。「 $\text{F}(\text{HF})_x^-$ アニオンを実質的に含有しない」とは、電解液に存在する全アニオンに対する $\text{F}(\text{HF})_x^-$ アニオンの割合が、0.5 mol % 以下であることをいう。 $\text{F}(\text{HF})_x^-$ アニオンの割合は、0.3 mol % 以下であることが好ましい。

40

【 0 0 4 2 】

B. フッ化物イオン電池

図 2 は、本発明のフッ化物イオン電池の一例を示す概略断面図である。図 2 に示されるフッ化物イオン電池 10 は、正極活物質層 1 と、負極活物質層 2 と、正極活物質層 1 およ

50

び負極活物質層 2 の間に形成された電解質層 3 と、正極活物質層 1 の集電を行う正極集電体 4 と、負極活物質層 2 の集電を行う負極集電体 5 と、これらの部材を収納する電池ケース 6 とを有する。また、電解質層 3 は、上記「A. フッ化物イオン電池用電解液」を含有する。

【0043】

本発明によれば、上述したフッ化物イオン電池用電解液を用いることで、容量が大きいフッ化物イオン電池とすることができる。

以下、本発明のフッ化物イオン電池について、構成ごとに説明する。

【0044】

1. 電解質層

本発明における電解質層は、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成される層である。本発明においては、電解質層が、上述したフッ化物イオン電池用電解液を含有する。電解質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるものであり、特に限定されるものではない。

【0045】

2. 正極活物質層

本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層である。また、正極活物質層は、正極活物質の他に、導電化材および結着材の少なくとも一方をさらに含有していても良い。

【0046】

本発明における正極活物質は、通常、放電時に脱フッ化する活物質である。正極活物質としては、例えば、金属単体、合金、金属酸化物、および、これらのフッ化物を挙げることができる。正極活物質に含まれる金属元素としては、例えば、Cu、Ag、Ni、Co、Pb、Ce、Mn、Au、Pt、Rh、V、Os、Ru、Fe、Cr、Bi、Nb、Sb、Ti、Sn、Zn等を挙げることができる。中でも、正極活物質は、Cu、CuF_x、Fe、FeF_x、Ag、AgF_xであることが好ましい。なお、上記xは、0よりも大きい実数である。CuおよびCuF_xは、高エネルギー密度の材料であり、その点でも好ましい。また、正極活物質の他の例として、炭素材料、および、そのフッ化物を挙げることができる。炭素材料としては、例えば、黒鉛、コークス、カーボンナノチューブ等を挙げることができる。また、正極活物質のさらに他の例として、ポリマー材料を挙げることができる。ポリマー材料としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリチオフェン等を挙げることができる。

【0047】

導電化材としては、所望の電子伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば炭素材料を挙げることができる。炭素材料としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等のカーボンブラックを挙げることができる。一方、結着材としては、化学的、電氣的に安定なものであれば特に限定されるものではないが、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系結着材を挙げることができる。また、正極活物質層における正極活物質の含有量は、容量の観点からはより多いことが好ましい。また、正極活物質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるものであり、特に限定されるものではない。

【0048】

3. 負極活物質層

本発明における負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層である。また、負極活物質層は、負極活物質の他に、導電化材および結着材の少なくとも一方をさらに含有していても良い。

【0049】

本発明における負極活物質は、通常、放電時にフッ化する活物質である。また、負極活物質には、正極活物質よりも低い電位を有する任意の活物質が選択され得る。そのため、

10

20

30

40

50

上述した正極活物質を負極活物質として用いても良い。負極活物質としては、例えば、金属単体、合金、金属酸化物、および、これらのフッ化物を挙げることができる。負極活物質に含まれる金属元素としては、例えば、La、Ca、Al、Eu、Li、Si、Ge、Sn、In、V、Cd、Cr、Fe、Zn、Ga、Ti、Nb、Mn、Yb、Zr、Sm、Ce、Mg、Pb等を挙げることができる。中でも、負極活物質は、Mg、 MgF_x 、Al、 AlF_x 、Ce、 CeF_x 、Ca、 CaF_x 、Pb、 PbF_x であることが好ましい。なお、上記xは、0よりも大きい実数である。また、負極活物質として、上述した炭素材料およびポリマー材料を用いることもできる。

【0050】

導電化材および結着材についても、上述した正極活物質層に記載した材料と同様の材料を用いることができる。また、負極活物質層における負極活物質の含有量は、容量の観点からはより多いことが好ましい。また、負極活物質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるものであり、特に限定されるものではない。

【0051】

4. その他の構成

本発明のフッ化物イオン電池は、上述した負極活物質層、正極活物質層および電解質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および、負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。集電体の形状としては、例えば、箔状、メッシュ状、多孔質状等を挙げることができる。また、本発明のフッ化物イオン電池は、正極活物質層および負極活物質層の間に、セパレータを有していても良い。より安全性の高い電池を得ることができるからである。

【0052】

5. フッ化物イオン電池

本発明のフッ化物イオン電池は、上述した正極活物質層、負極活物質層および電解質層を有するものであれば特に限定されるものではない。また、本発明のフッ化物イオン電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも、二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。また、本発明のフッ化物イオン電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。

【0053】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0054】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

【0055】

[実施例1]

テトラメチルアンモニウムフルオライド（フッ化物塩、アルドリッチ社製）と、1-ブチルピリジニウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド（溶媒、関東化学社製）とを、フッ化物塩：溶媒 = 1：50のモル比で秤量混合した。その後、フッ素樹脂製の密封容器内にて、80℃、1時間の条件で攪拌し、評価用電解液を得た。

【0056】

[実施例2]

溶媒として、4-メチル-1-ブチルピリジニウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド（メルク社製）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、評価用電解液を得た。

【0057】

[実施例3]

溶媒として、3-メチル-1-ブチルピリジニウムビストリフルオロメタンスルホニル

10

20

30

40

50

アミド（メルク社製）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、評価用電解液を得た。

【 0 0 5 8 】

[実施例 4]

溶媒として、1 - ブチルピリジニウムテトラフルオロボレート（メルク社製）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、評価用電解液を得た。

【 0 0 5 9 】

[実施例 5]

溶媒として、1 - ブチルピリジニウムビスフルオロスルホニルアミド（メルク社製）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、評価用電解液を得た。

10

【 0 0 6 0 】

[実施例 6]

溶媒として、1 - エチルピリジニウムビスフルオロスルホニルアミド（関東化学社製）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、評価用電解液を得た。

【 0 0 6 1 】

[実施例 7]

溶媒として、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビスフルオロスルホニルアミド（関東化学社製）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、評価用電解液を得た。

【 0 0 6 2 】

[実施例 8]

溶媒として、1 - エチルピリジニウムトリフレート（イオリテック社製）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、評価用電解液を得た。

20

【 0 0 6 3 】

[比較例 1]

溶媒として、N, N, N - トリメチル - N - プロピルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド（関東化学社製）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、評価用電解液を得た。

【 0 0 6 4 】

[比較例 2]

溶媒として、N - プロピル - N - メチルピロリジニウムビスフルオロスルホニルアミド（関東化学社製）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、評価用電解液を得た。

30

【 0 0 6 5 】

[評価]

（サイクリックボルタンメトリ測定）

実施例 1 ～ 8 および比較例 1、2 で得られた評価用電解液に対して、CV 測定を行った。具体的には、Ar 雰囲気下グローブボックス内で、ディップ式 3 電極セルを用いて評価した。作用極には Pt 板または Cu 板を、対極には、PTFE、アセチレンブラック（AB）、フッ化カーボンの合材電極を用いた。なお、合材電極は、PTFE：AB：フッ化カーボン = 1：2：7 の重量比で含有する電極である。また、基準極は、バイコールガラスを用いて評価用電解液と隔離した。なお、基準極には、硝酸銀およびテトラブチルアンモニウムパークロレートがそれぞれ濃度 0.1 M で溶解したアセトニトリル溶液に Ag 線を浸漬させたものを用いた。また、測定は、室温、掃引速度 10 mV / s の条件で実施した。

40

【 0 0 6 6 】

図 4 は、実施例 5 で得られた評価用電解液に対する CV 測定の結果である。図 4 に示すように、- 0.3 V 付近に銅のフッ化に伴う酸化電流ピークが確認され、- 0.65 V 付近にフッ化銅の脱フッ化に伴う還元電流ピークが確認された。また、酸化電流値を以下のように算出する。

酸化電流値 = (- 0.3 V における Cu 電極の電流値) - (- 0.3 V における Pt 電極の電流値)

50

実施例 1 ～ 8 および比較例 1、2 で得られた評価用電解液の酸化電流値の結果を表 1 および図 5 ～ 図 8 に示す。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

	酸化電流値 (mA/cm ²)		酸化電流値 (mA/cm ²)
実施例1	0.0338	実施例6	0.1167
実施例2	0.0493	実施例7	0.1888
実施例3	0.0551	実施例8	0.0430
実施例4	0.0250	比較例1	0.0075
実施例5	0.2022	比較例2	0.0107

10

【 0 0 6 8 】

図 5 において、実施例 1 ～ 3 と、比較例 1 とを比べると、芳香族カチオンを含有する溶媒を用いた場合には、酸化電流値が大幅に大きいことが確認された。同様に、図 6 において、実施例 5 ～ 7 と、比較例 2 とを比べると、芳香族カチオンを含有する溶媒を用いた場合には、酸化電流値が大幅に大きいことが確認された。このように、芳香族カチオンを含有する溶媒を用いた場合には、活物質のフッ化が起こり易く、電池の大容量化が可能であることが確認された。

20

【 0 0 6 9 】

また、図 7 において、実施例 1、4、5 を比べると、F S A アニオンを含有する溶媒を用いた場合に、酸化電流値が顕著に大きくなった。同様に、図 8 において、実施例 6、8 を比べると、F S A アニオンを含有する溶媒を用いた場合に、酸化電流値が顕著に大きくなった。一方、図 6 における比較例 2 のように、芳香族カチオンではないカチオンと、F S A アニオンとの組み合わせでは、酸化電流値は低かった。このことから、芳香族カチオンおよび F S A アニオンの組み合わせでは、相乗効果が生じ、酸化電流値が飛躍的に向上することが確認された。特に、ピリジニウムカチオンと、F S A アニオンとの組み合わせが好ましいことも示唆された。

30

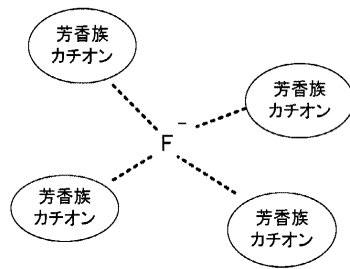
【符号の説明】

【 0 0 7 0 】

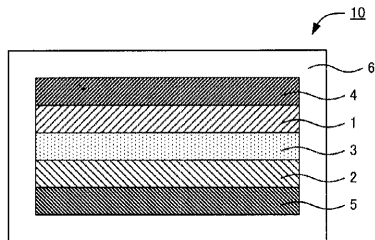
- 1 ... 正極活物質層
- 2 ... 負極活物質層
- 3 ... 電解質層
- 4 ... 正極集電体
- 5 ... 負極集電体
- 6 ... 電池ケース
- 10 ... フッ化物イオン電池

40

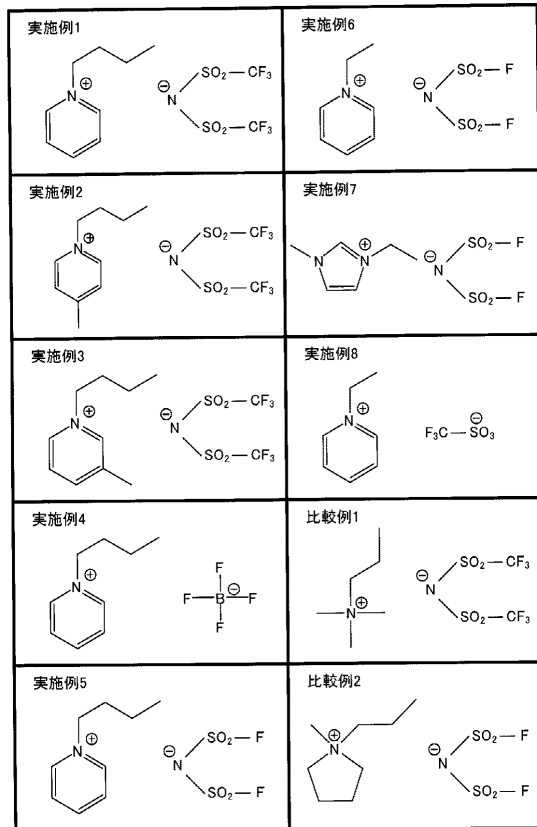
【図1】



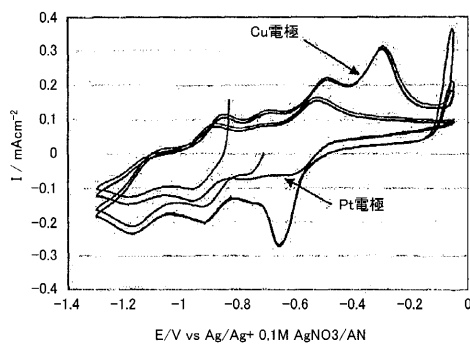
【図2】



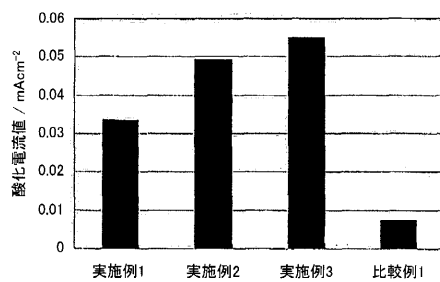
【図3】



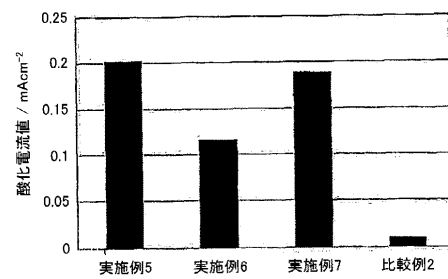
【図4】



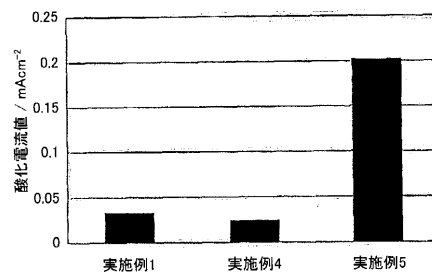
【図5】



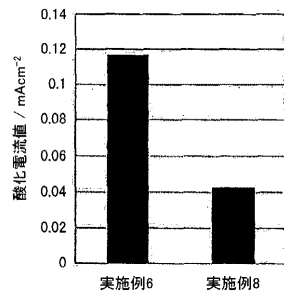
【図6】



【図7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 小久見 善八

京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学 産官学連携本部内

(72)発明者 山木 準一

京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学 産官学連携本部内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特表2014-501434(JP,A)

特表2009-529222(JP,A)

特開2013-251091(JP,A)

特表2011-527495(JP,A)

特開2004-362872(JP,A)

特開2010-267446(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-10/0587